

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03224793 A

(43) Date of publication of application: 03 . 10 . 91

(51) Int. Cl

B41M 5/26  
G11B 7/24

(21) Application number: 02220334

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 22 . 08 . 90

(72) Inventor: INAGAKI YOSHIO  
KOBAYASHI TAKASHI

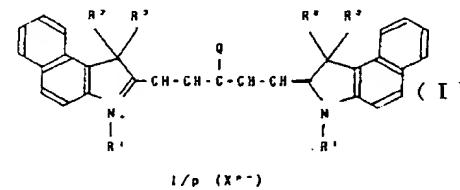
(30) Priority: 22 . 12 . 89 JP 01333088

(54) DETA RECORDING MEDIUM AND OPTICAL DATA RECORDING METHOD COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance a C/N ratio and reflectivity by providing a recording layer composed of a mixture of a cyanine dye having a specific indolenine skeletal and a dye having the absorption max. on the side of a wavelength shorter than the absorption max. wavelength of the cyanine dye on a substrate and providing a reflecting layer composed of a metal thereon.

CONSTITUTION: A recording layer composed of a mixture of a cyanine dye having an indolenine skeletal represented by formula (I) (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are respectively independently an alkyl group which may have a 1-8C substituent, a phenyl group or a benzyl group, X<sup>p-</sup> is an anion and p is 1 or 2) and a dye having the absorption max. on the side of a wavelength shorter than the absorption max. wavelength of the cyanine dye is provided on a substrate and a reflecting layer composed of a metal is further provided on the recording layer. The recording layer is irradiated with laser beam on the side of the substrate while this data recording medium is rotated to record data.



## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-224793

⑤ Int. Cl. 5

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

識別記号

厅内整理番号

⑥ 公開 平成3年(1991)10月3日

A

7215-5D

8910-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全23頁)

⑦ 発明の名称 情報記録媒体および光情報記録方法

⑧ 特願 平2-220334

⑨ 出願 平2(1990)8月22日

優先権主張 ⑩ 平1(1989)12月22日 ⑪ 日本(JP) ⑫ 特願 平1-333088

⑬ 発明者 稲垣 由夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑭ 発明者 小林 孝史 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フィルム株式会社内

⑮ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑯ 代理人 弁理士 柳川 泰男

## 明細書

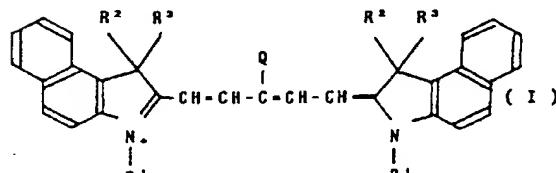
## 1. 発明の名称

情報記録媒体および光情報記録方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、

下記の一般式(I) :

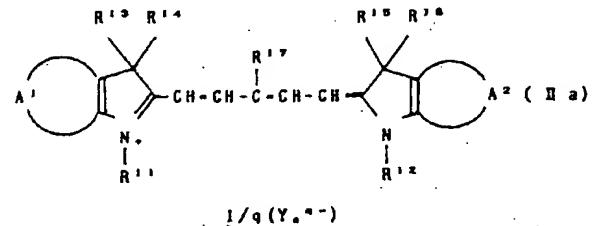


[但し、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基を表わし、 $Q$ は水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、 $X^{+-}$ は、陰イオンを表わし、そして $p$ は1または2を表わす]

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素である色素Aと、該色素の吸収極大波長より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなるレーザーにより情報の記録が可能な記録層が設けられ、さらに、

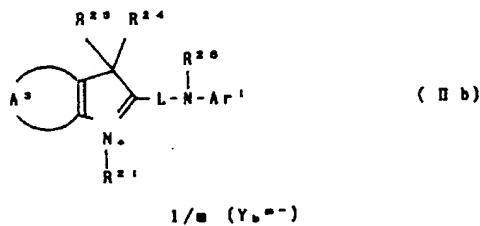
該記録層上に、金属からなる反射層が設けられてなる情報記録媒体。

2. 上記色素Bが、下記の一般式(IIa)および(IIb) :

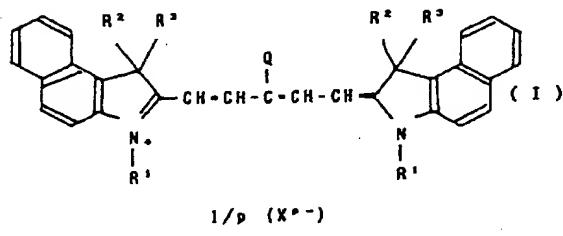


[但し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基を表わし、 $R^{17}$ は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基を表わす]

基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、 $Y_b^{+}$ は、陰イオンを表わし、 $\eta$ は1または2を表わし、そして $A^1$ および $A^2$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環を形成するための原子団を表わす】



【但し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、 $R^{20}$ は水素原子または炭素原子数1～8を有するアシル基を表わし、 $Q$ は、置換基を有していてもよい2、4または6個のメチン基が結合して生ずる連結基を表わし、 $A^2$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成す



【但し、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、 $Q$ は水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していてもよいアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、 $X^{+}$ は、陰イオンを表わし、そして $\eta$ は1または2を表わす】  
で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素で且つ該レーザーの発振波長より低波長側に吸収極大を有する色素Aと、該色素の吸収極大より低波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなる記録層が設けられ、さらに該記録層上に、金属からなる反射層が設けられてなる情報記

るための原子団を表わし、 $Ar^1$ は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、 $Y_b^{+}$ は、陰イオンを表わし、そして $\eta$ は1または2を表わす】

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素の少なくとも一種からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

3. 上記記録層に含まれるいずれの色素の吸収極大波長よりも長波長側に吸収極大を有するクエンチャーが該記録層に含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

4. 記録光として750～850nmの範囲にある発振波長を有するレーザーを用いて、

下記の一般式(I)：

該媒体を回転させながら、該記録層上に該基板側からレーザーを照射して情報を記録することからなる光情報記録方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【発明の分野】

本発明は、高エネルギー密度のレーザービームを用いて情報の書き込みが可能な情報記録媒体と光情報記録方法に関するものである。

#### 【発明の技術的背景】

近年において、レーザー光等の高エネルギー密度のビームを用いる情報記録媒体が開発され、実用化されている。この情報記録媒体は光ディスクと称され、ビデオ・ディスク、オーディオ・ディスク、さらには大容量静止画像ファイルおよび大容量コンピュータ用ディスク・メモリなどとして使用されている。

DRAW(Direct Read After Write)型の光ディスクは基本構造として、ガラス、合成樹脂などからなる円盤状の基板と、この上に設けられたBi、Sb、In、Te等の金属または半金属：

またはシアニン系、金属錯体系、キノン系等の色素からなる記録層とを有する。なお、記録層が設けられる側の基板表面には通常、基板の平面性の改善、記録層との接着力の向上あるいは光ディスクの感度の向上などの点から、高分子物質からなる中間層が設けられることが多い。

そして、光ディスクへの情報の書き込みおよび読み取りは通常下記の方法により行なわれる。

情報の書き込みはレーザービームをこの光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化（たとえば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。情報の読み取りもまた、レーザービームを光ディスクに照射することにより行なわれ、記録層の光学的特性の変化に応じた反射光または透過光を検出することにより情報が再生される。

このような情報記録媒体の記録層を形成する記録材料として上記のように金属類や色素等が知ら

これは、ベンゾインドレニン骨格を有するジカルボシアニン系色素の高反射率を維持しながら、インドレニン骨格を有するトリカルボシアニン系色素を併用することによりC/Nの向上を図ったものである。

しかしながら、このような色素記録層を有する情報記録媒体は、C/Nについては比較的良好なものであるが、反射率、さらに耐光性については満足できるものではない。

反射率を高くするため、色素記録層の上にさらに反射層を設けることが一般的に行なわれている。このような例が、日経エレクトロニクス（107頁、1989年1月23日発行）に記載されており、これによると上記記録媒体の記録層に用いられている色素は不明であるが、その記録方法が、色素記録層のレーザーの吸収により色素が融解され、これに伴なってプラスチック基板が加熱されて該基板が記録層側に盛り上ってピットが形成されることによって行なわれるとの開示がなされている。この反射層は金の蒸着膜である。そし

れている。色素を用いた情報記録媒体は、金属等の記録材料に比べて高感度であるなど記録媒体自体の特性において長所を有する他に、記録層を塗布法により簡単に形成することができるという製造上の大きな利点を有している。しかしながら、色素からなる記録層は、一般に反射率が低い、再生信号のC/Nが低い等の特性上の問題、および色素記録層が光の照射により経時に劣化し易いなどの欠点を有している。

上記反射率およびC/Nが向上した色素からなる記録層として、特開昭64-40382号公報にベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素からなる記録層を有する光ディスクが開示されている。また、同様な記録層として、特開昭64-40387号公報にベンゾインドレニン骨格（インドレニン骨格にベンゼン環が縮合した構造）を有するジカルボシアニン系色素（メチル銀が5個）とインドレニン骨格を有するトリカルボシアニン系色素（メチル銀が7個）とからなる記録層が設けられた光ディスクが開示されている。

て本発明者等の検討によれば、この色素記録層に、上記ベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素を用いると、比較的C/Nも高く、向上した反射率を有する光ディスクを得ることができる。

DRAW型光ディスクでも、CDフォーマット信号の高密度記録では（CD-DRAW）、定諱速度1.2~1.4m/秒という速い速度で上記信号の記録を行なう必要があり、その際記録した信号を市販のCDプレーヤーで再生することが要求されている。CDプレーヤーで再生するには光ディスクの反射率が少なくとも70%以上あることが望ましい。しかしながら、上記光ディスクにCDフォーマット信号を記録しても、CDプレーヤーによっては再生が出来ないものがあった。また、上記のようなシアニン色素は耐光性が充分とはいえず、耐光性を向上させるために一重項酸素クエンチャーを添加することが一般に行なわれている。しかし、このようなクエンチャーの添加は反射率を著しく低下させるため、耐光性の向上と

共に反射率が低下するとの問題がある。

従って、反射率の顕著に高い(80%前後)の光ディスクの出現が望まれる。

[発明の目的]

本発明は、反射率が顕著に高い色素からなる記録層およびその上に反射層を有する情報記録媒体を提供することを目的とする。

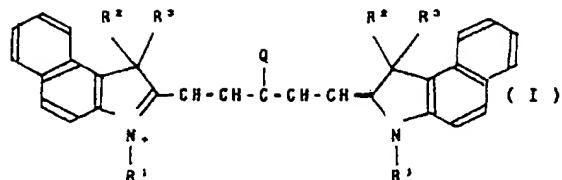
また本発明は、記録層およびその上に反射層を有する情報記録媒体であって、C/Nおよび反射率が顕著に向上了した情報記録媒体を提供することを目的とする。

さらに本発明は、上記情報記録媒体の記録層と反射層との界面に空洞を形成することによりC/Nの高い記録を行なうことが可能な光情報記録方法を提供することもその目的とする。

[発明の要旨]

本発明は、基板上に、

下記の一般式(I)；



$1/p (X^{p-})$

[但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基を表わし、Qは水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、X<sup>p-</sup>は、陰イオンを表わし、そしてpは1または2を表わす]

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素である色素Aと、該色素の吸収極大波長より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなるレーザーにより情報の記録が可能な記録層が設けられ、さらに、

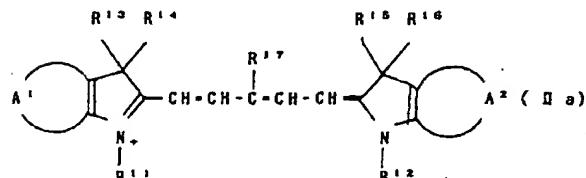
該記録層上に、金属からなる反射層が設けられ

てなる情報記録媒体にある。

さらに、本発明は、記録光として750～850 nmの範囲にある発振波長を有するレーザーを用いて、上記一般式(I)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素で且つ該レーザーの発振波長より短波長側に吸収極大を有する色素Aと、該色素の吸収極大より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなる記録層が設けられ、さらに該記録層上に、金属からなる反射層が設けられてなる情報記録媒体を回転させながら、該記録層上に該基板側から該レーザーを照射して情報を記録することからなる光情報記録方法もある。

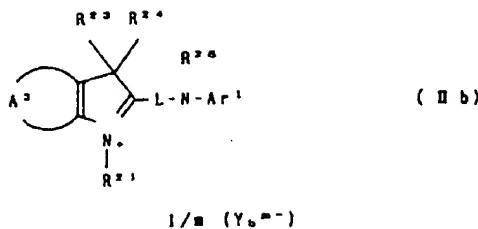
上記本発明の情報記録媒体の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 上記色素Bが、下記の一般式(IIa)および(IIb)；



$1/q (Y_{q-}^{q-})$

[但し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基を表わし、R<sup>17</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有しても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、Y<sup>q-</sup>は、陰イオンを表わし、qは1または2を表わし、そしてA<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいベンゼン環を形成するための原子団を表わす]



[但し、R<sup>2</sup><sub>1</sub>、R<sup>2</sup><sub>2</sub>およびR<sup>2</sup><sub>3</sub>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>2</sup><sub>4</sub>は水素原子または炭素原子数1～8を有するアシル基を表わし、Lは、置換基を有していても良い2、4または6個のメチン基が結合して生ずる連結基を表わし、A<sup>3</sup>は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成するための原子団を表わし、Ar<sup>1</sup>は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていても良いフェニル基を表わし、Y<sub>b</sub><sup>-</sup>は、陰イオンを表わし、そしてヨは1または2を表わす]

A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>およびステンレス鋼からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記情報記録媒体。

上記本発明の光情報記録方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 上記記録される情報がCDフォーマット信号であることを特徴とする上記光情報記録方法。

2) 上記情報記録媒体を回転が、1.2～2.8mm/秒の定線速度にて行なわれることを特徴とする光情報記録方法。

尚、本発明の色素の吸収極大とは、基板に形成した色素層の吸収極大を言う。

#### 【発明の効果】

本発明の情報記録媒体は、上記のように基板上に、上記一般式(I)で表わされる特定のシアニン色素および該色素より短波長側に吸収極大を有する別の色素からなる記録層が設けられ、さらに該記録層上に金属からなる反射層が積層されたものである。

このような構成を採ることにより、記録感度、

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素の少なくとも一種からなることを特徴とする上記情報記録媒体。

2) 上記記録層に含まれるいずれの色素の吸収極大波長よりも長波長側に吸収極大を有するクエンチャーが該記録層に含まれていることを特徴とする上記情報記録媒体。

3) 上記色素Bの吸収極大が、上記一般式(I)で表わされるシアニン色素の吸収極大より20nm以上低いことを特徴とする上記情報記録媒体。

4) 上記色素Bの吸収極大が、650nmより高いことを特徴とする上記情報記録媒体。

5) 上記一般式(I)で表わされるシアニン色素と短波長側に吸収極大を有する別の色素との混合比が、重量比で91:9～40:60の範囲にあることを特徴とする上記情報記録媒体。

6) 上記基板の材料がプラスチックであることを特徴とする上記情報記録媒体。

7) 上記金属がCr、Ni、Pt、Cu、

C/N、変調度等の記録再生特性を殆ど低下させることなく、反射率を大幅に向上させることができる。

詳細には、上記一般式(I)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素である色素Aは、一般に吸収極大波長を760nm付近以下に有するものが多く、記録再生に用いられる上記レーザー光の発振波長である780nm前後の波長帯域では光吸収が比較的小さく反射率と透過率の総和（一般に反射率が大きい）が大きいという特性を有する。また、吸収極大を色素Aより短波長側に有する色素Bは、レーザーの発振波長である780nm前後では光の吸収率が色素Aより小さく、反射率と透過率の総和は色素Aよりさらに大きい。色素Bの反射率が大きい場合は、当然光ディスクの上記レーザー光に対する反射率も高くなるが、反射率が低くて透過率が高い場合でも、透過した光が記録層上に設けられた反射層で反射するため光ディスクの反射率は向上する。反射率が上昇することによりC/N、変調度などが

成る程度向上するため、記録再生特性の低下は殆ど起こらない。一方、色素Bは色素Aより吸収極大を短波長側に有するので記録感度の低下が懸念されるが、本発明のように混合して使用することにより記録感度の低下は殆ど起こらない。従って、記録感度、C/N、変調度等の記録再生特性を低下させることなく、反射率を大幅に向上した情報記録媒体を得ることができる。

また特に、クエンチャーライナーを添加することにより、高反射率を有し且つ耐光性に優れた光ディスクも得ることもできる。

さらに、得られる光ディスクは反射率が顕著に高いので、CDフォーマット信号を記録して市販のCDプレーヤーにて再生が可能であるため、CD-DRAWとして有用である。

#### [発明の詳細な記述]

本発明の情報記録媒体は、基板上に、上記一般式(I)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有する特定のシアニン色素である色素Aおよび該色素より短波長側に吸収極大を有する色素Bから

本発明の基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。本発明の基板材料として、例えばガラス；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望により併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中で、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としてはたとえば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、ステレン・無水マレイナト共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、ステレ

なる記録層が設けられ、さらに該記録層上に反射層が設けられた基本構成を有する。

本発明者等は、基板上に簡便な製造方法である塗布により層形成が可能である色素を用いて、記録層を設けることができ、そしてその上に反射層が形成された光ディスクを改良して、極めて反射率の高い光ディスクを得るために観察検討を重ねてきた。

本発明者等の検討によると、光ディスクの記録層として、色素の中でも高反射率を有し且つC/N、記録感度等の記録再生特性においても比較的優れた上記一般式(I)で表わされるベンゾインドレニン骨格を有する特定のシアニン色素である色素Aと、該色素より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなる記録層を設けることにより、上記記録再生特性を低下させることなく反射率を大幅に向上させることができることが明らかとなった。

本発明の情報記録媒体は、たとえば以下に述べるような方法により製造することができる。

ン・スルホナト共重合体、ステレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの有機物質を挙げができる。

下塗層は、たとえば上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンドルコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲にあり、好ましくは0.01～10μmの範囲である。

また、基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸が形成されていることが好ましい。上記ポリ

カーボネートなどの樹脂材料を使用する場合は、樹脂材料を射出成形あるいは押出成形などにより直接基板にグループが設けられることが好ましい。

またグループ形成を、プレグループ層が置けることにより行なってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

プレグループ層の形成は、まず精密に作られた母型（スタンバー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線の照射により液層を硬化させて基板と液相とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することによりプレグループ層の設けられた基板が得られる。

プレグループ層の層厚は一般に0.05~1.0

ても良いアルキル基を表わし、Qは水素原子または炭素原子数が1~8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、X<sup>-</sup>は、陰イオンを表わし、そしてpは1または2を表わす]。

一般式(I)において、R'で表わされるアルキル基は、炭素原子数が1~8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基として、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、イソブチルおよび2-エチルヘキシルなどの基を挙げることができ、好ましくは炭素原子数が1~6のアルキル基（例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、イソブチル）であり、その置換されていてもよい置換基としては、弗素原子、アルコキシ基を挙げができる。特に好ましくは無置換のアルキル基である。

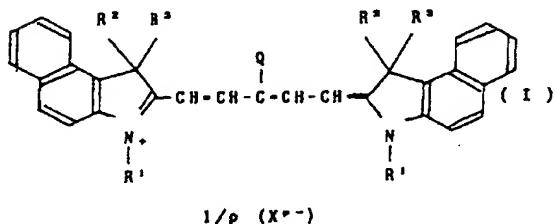
R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で表わされるアルキル基としては、炭素原子数1~8の無置換のアルキル基（具体例、メチル、エチル、プロピル）が好ましく、特に好ましくはメチル基またはエチル基である。

0μmの範囲にあり、好ましくは0.1~5.0μmの範囲である。

基板上には本発明の記録層が設けられる。

記録層は、下記の一般式(I)で表わされる構造を有するベンゾインドレニン骨格を有するシアニン系色素の少なくとも一種からなる色素Aと、該色素の吸収極大波長より短波長に吸収極大を有する色素少なくとも一種からなる色素Bとからなる層またはさらにこれらの色素を分散させる結合剤を含む層である。

一般式(I)：



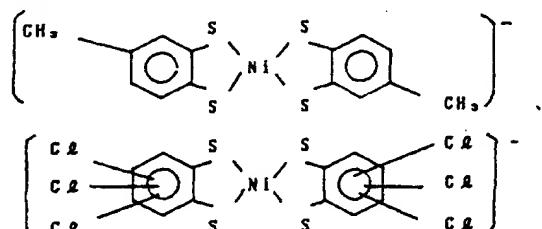
[但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1~8の範囲にある置換基を有してい

い。

Qで表わされる基としては、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基およびベンジル基は好ましく、特に好ましくは水素原子またはメチル基である。

また、Xで表わされる陰イオンとして好ましいものとしては、

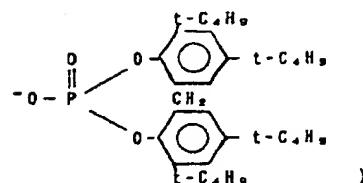
ハライドイオン（例えば、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>）、スルホネートイオン（例えば、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ナフタレン-1,5-ジスルホネートイオン）、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、金属性イオン（例えば、



および



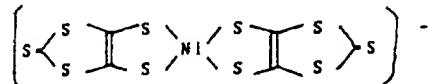
およびリン酸イオン（例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、



を挙げることができる。

これらのうちで特に好ましい陰イオンは、

$\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ および



であるが、合成の中間段階で使用される I<sup>-</sup> や  
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  が微量混入していても良  
 い。

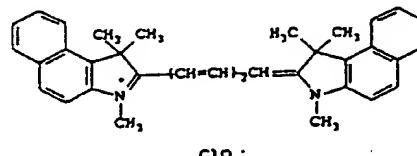
上記般式 (I) で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素は、色素の中でも反射率が高く、且つ記録感度、C/N 等の記録再生特性においても優れたものである。上記一般式

(I) で表わされるベンゾインドレニン骨格を有するシアニン色素は、一般に極大吸収波長を 760 nm 付近以下に有し、記録再生に用いられるレーザー光の発振波長である 780 nm 前後の波長帯域では光吸収が比較的小さく反射率が高いという特性を有する。

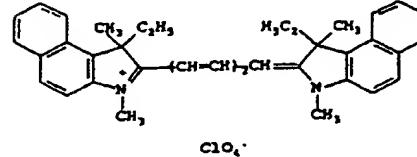
上記一般式で表わされる具体的な化合物の例としては以下の I-1 ~ I-22 を挙げることができる。

以下余白

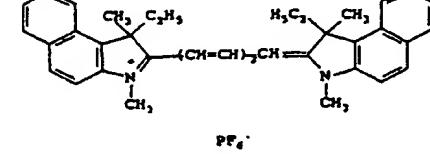
I-1



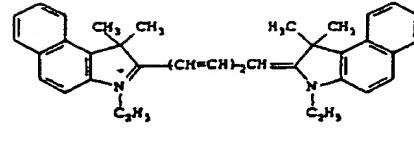
I-2



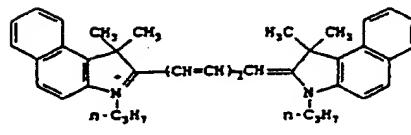
I-3



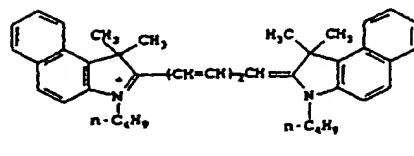
I-4

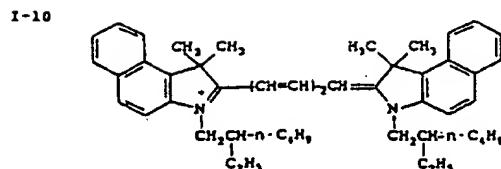
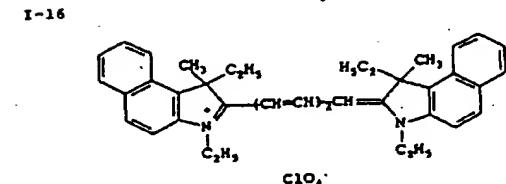
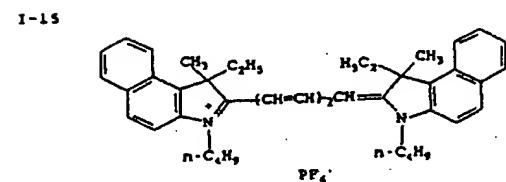
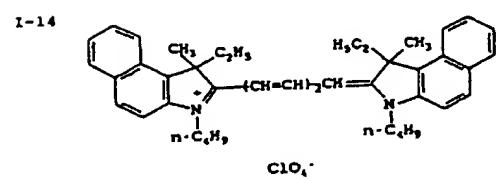
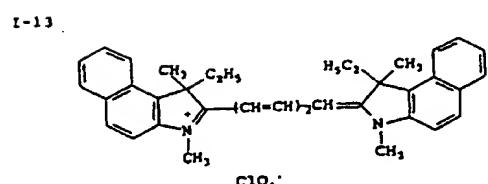
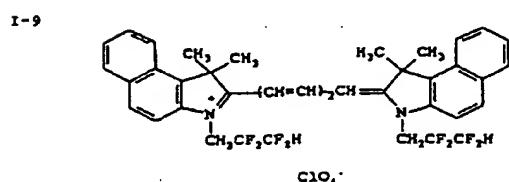
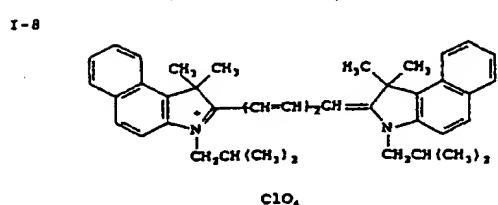
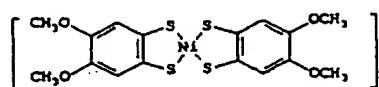
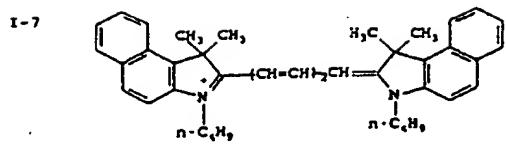
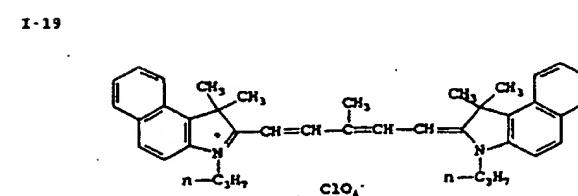
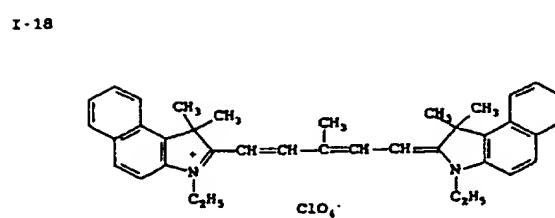
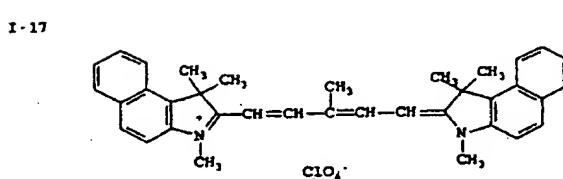
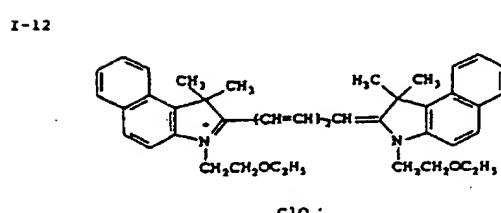
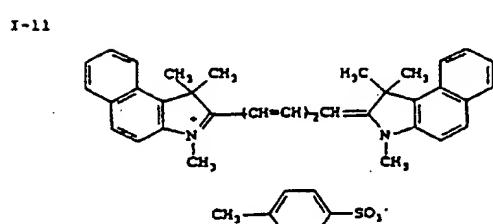


I-5



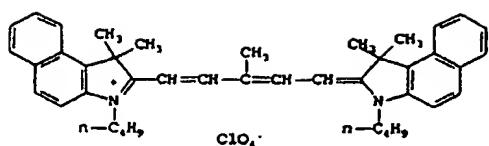
I-6



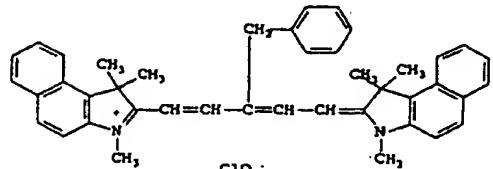
 $\text{PP}_6^-$ 

特開平3-224793 (10)

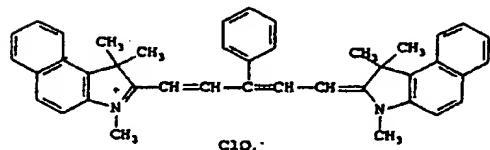
I-20



I-21



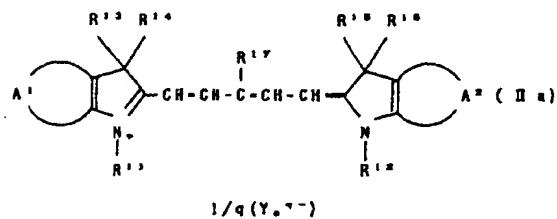
I-22



上記具体例に示すような上記一般式(I)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン色素は、前記特開昭64-40382号および64-40387号の各公報の光ディスクの記録層に用いられる色素の一般式に含まれるものである。

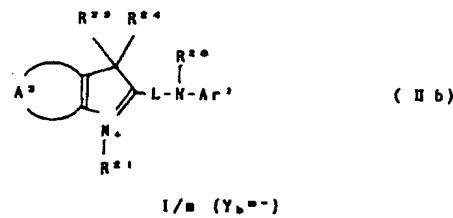
本発明では、上記一般式(I)で表わされるシアニン色素である色素Aと併用して、該シアニン色素の吸収極大より短波長に吸収極大を有する色素Bを用いることが必要である。またこのような色素Bの吸収極大は、上記一般式(I)で表わされるシアニン色素の吸収極大より20nm以上低いことが高い反射率を得る上で好ましい。さらに上記色素Bの吸収極大波長は、特に記録感度を低下させないため650nmより高いことが好ましい。このような色素は、上記条件を満足するものであれば、どのような種類の色素でも良いが、均一な色素の記録層を形成する上で、前記一般式(I)と相溶性に優れた色素で溶解する際に同じ有機溶剤が使用できるものが好ましい。均一な色素層を形成することにより、C/N、空調度等の

記録再生特性が優れたものとなる。そのような色素としてはシアニン色素、オキソノール色素、ビリリウム色素およびテオビリリウム色素等のポリメチン系色素が好ましく、特に下記の一般式(Ia)および(Ib)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン色素であることが好ましい。



【但し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>17</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、Y<sub>b</sub><sup>2-</sup>は、陰イオンを表わし、qは1または2を表

わし、そしてA<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環を形成するための原子団を表わす】

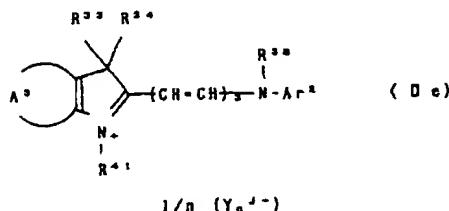
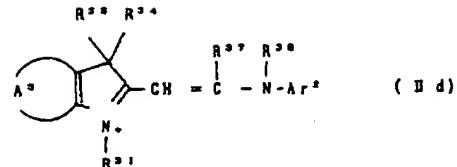
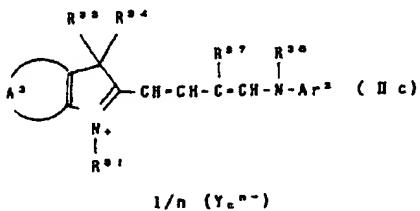


【但し、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>23</sup>は水素原子または炭素原子数1～8を有するアシル基を表わし、Lは置換基を有していても良い2、4または6個のメチル基が結合して生ずる連結基であり、A<sup>3</sup>は置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成するための原子団を表わし、Ar<sup>1</sup>は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていても

良いフェニル基を表わし、 $Y_{\alpha}^{n-}$ は、陰イオンを表わし、そして $n$ は1または2を表わす】

上記一般式で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素を単独でも二種組合せて色素Bとして用いても良い。

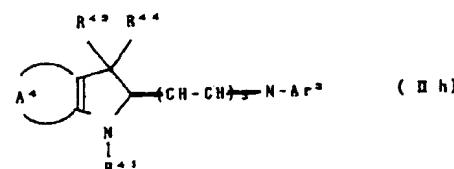
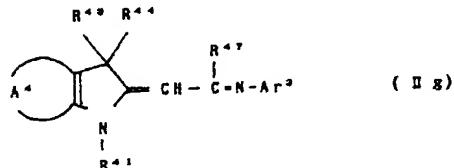
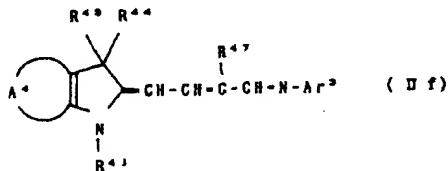
上記(II b)で表わされるシアニン色素の内好ましい色素としては、下記の一般式(II c)～(II e)で表わされる色素を挙げることができる。



[一般式(II c)～(II e)において、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>34</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、R<sup>35</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～

8を有するアシル基を表わし、Ar<sup>2</sup>は置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成するための原子団を表わし、Ar<sup>2</sup>は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていても良いフェニル基を表わし、 $Y_{\alpha}^{n-}$ は、陰イオンを表わし、そして $n$ は1または2を表わす】

色素Bとして、上記(II a)～(II e)で表わされる色素以外に下記の一般式(II f)～(II h)で表わされる色素も使用することができる。



[一般式(II f)～(II h)において、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>およびR<sup>43</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>44</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、Ar<sup>2</sup>は置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成するための原子団を表

特開平3-224793(12)

わし、そして $\text{Ar}^3$ は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されても良いフェニル基を表わす】

上記一般式(IIa)～(IIh)において、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{41}$ で表わされるアルキル基は、炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基として、メチル、エチル、 $\alpha$ -ブロピル、 $\alpha$ -ブチル、イソブチルおよび2-エチルヘキシル等の基を挙げることができ、好ましくは炭素原子数が1～8のアルキル基（例えば、メチル、エチル、 $\alpha$ -ブロピル、 $\alpha$ -ブチル、イソブチル）であり、その置換されていてもよい置換基としては、弗素原子、アルコキシ基を挙げができる。特に好ましくは無置換のアルキル基である。

一般式(IIa)～(IIh)において、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{33}$ 、 $\text{R}^{34}$ 、 $\text{R}^{43}$ および $\text{R}^{44}$ で表わされるアルキル基としては、炭素原子数1～8の無置換のアルキル基

す。特に好ましくは無置換のベンゼン環またはナフタレン環である。

一般式(IIc)～(IIh)において、 $\text{R}^{24}$ および $\text{R}^{30}$ は、水素原子、メトキシ基、エトキシ基およびベンゾイル基であることが好ましい。特に好ましくは、水素原子およびメトキシ基である。

一般式(IIb)～(IIh)において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ および $\text{Ar}^3$ は、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基および3、5-ジクロロフェニル基であることが好ましく、特に好ましくは、フェニル基である。

また、 $\text{Y}_{\text{a}}^{+}$ 、 $\text{Y}_{\text{b}}^{+}$ および $\text{Y}_{\text{c}}^{+}$ で表わされる陰イオンとして好ましいものとしては、上記一般式(I)の $\text{X}^{+}$ で示された好ましい陰イオンを挙げができる。

上記一般式で表わされる具体的な化合物の例としては以下の一～三の構造式を挙げができる。

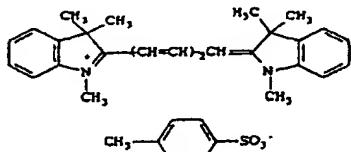
(具体例、メチル、エチル)が好ましく、特に好ましくはメチル基またはエチル基である。

一般式(IIa)、(IIc)、(IId)、(IIf)および(IIg)において、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{37}$ および $\text{R}^{47}$ は、水素原子、炭素原子数が1～6の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基またはベンジル基が好ましく、特に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基またはフェニル基である。

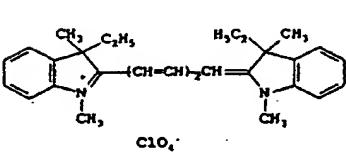
一般式(IIa)において、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ は、好ましくはそれぞれ独立に無置換のベンゼン環を形成するための原子団、またはメチル基、塩素原子、弗素原子、メトキシ基、またはエトキシ基から選ばれる1または2個の基で置換されたベンゼン環を形成するための原子団を表わす。

一般式(IIb)～(IIh)において、 $\text{A}^3$ および $\text{A}^4$ は、好ましくはそれぞれ独立にフェニル基、シアノ基、メチル基、塩素原子、弗素原子またはメトキシ基で置換されていても良いベンゼン環もしくはナフタレン環を形成するための原子団を表わす。

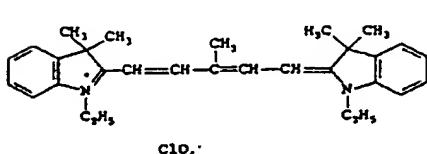
II-1



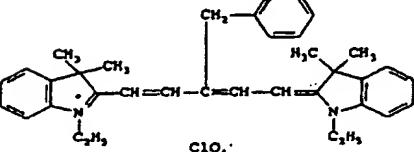
II-2



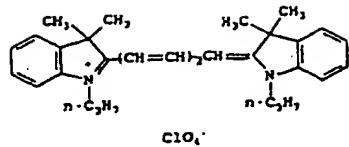
II-3



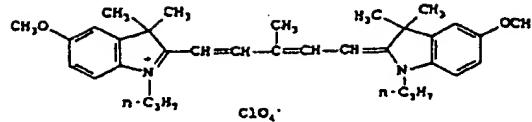
II-4



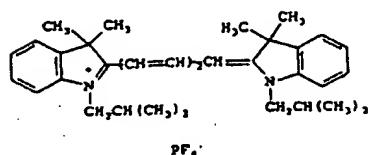
II-5



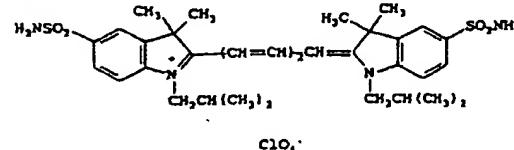
II-9



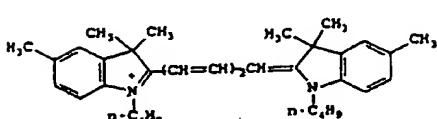
II-6



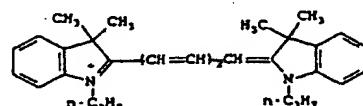
II-10



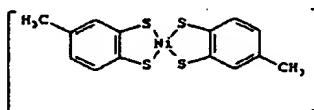
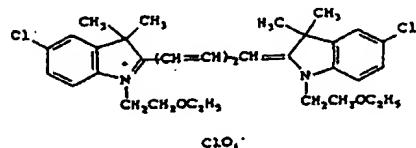
II-7



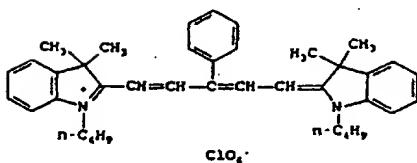
II-11



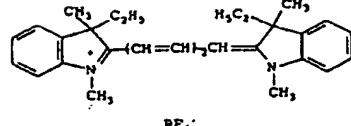
II-8



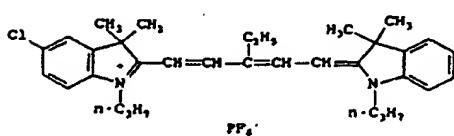
II-12



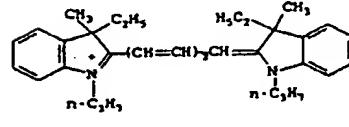
II-16



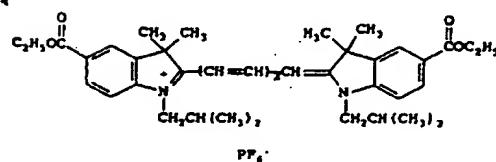
II-13



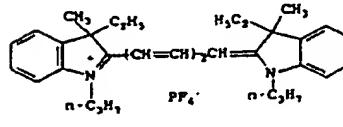
II-17



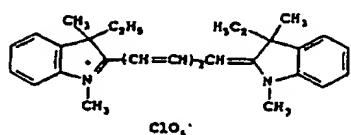
II-14



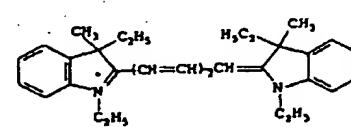
II-18



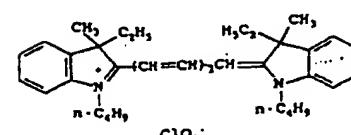
II-15



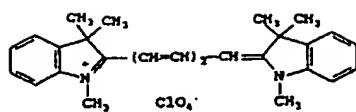
II-19



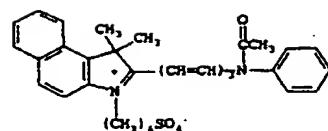
II-20



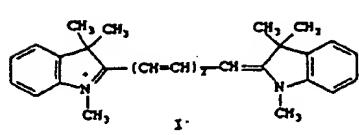
II-21



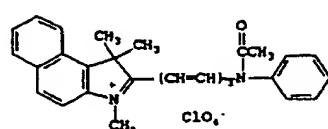
II-24



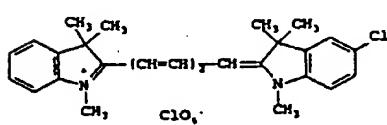
II-22



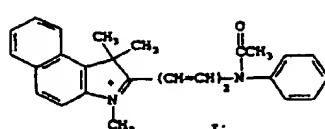
II-25



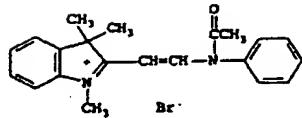
II-23



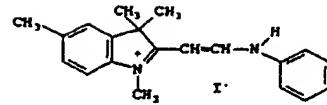
II-26



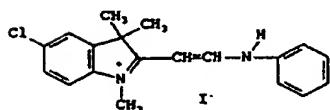
II-27



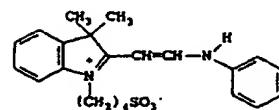
II-30



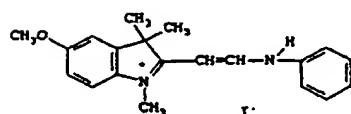
II-28



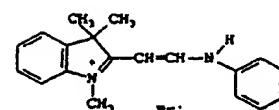
II-31



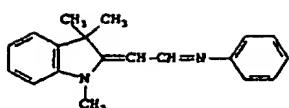
II-29



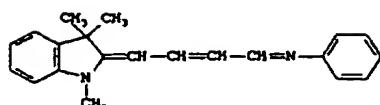
II-32



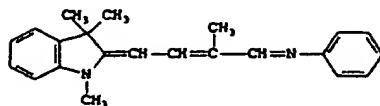
II-33



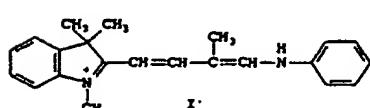
II-34



II-35



II-36



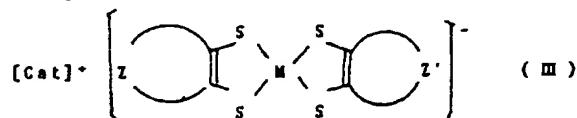
上記一般式(II)で表わされる特定のシアニン色素は、例えば特開昭59-55795号公報の光ディスクの記録層に用いられる色素の一般式に一部含まれるものである。そして、該シアニン色素は、色素としてはヘテロサイクル化合物の化学(The Chemistry of Heterocyclic Compound)シリーズのシアニン色素とその関連化合物(Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley & Sons, New York, London, 1984年発行)に記載されている。

また、上記一般式(I)で表わされるシアニン色素である色素Aと該色素より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合比は、良好な記録感度を得る上で、重量比で91:9~40:60の範囲にあることが好ましく、さらに82:18~50:50の範囲にあることが好ましい。

さらに、従来より情報記録媒体の記録材料として知られている任意の色素を併用してもよい。たとえば、本発明に使用される色素以外のシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系・

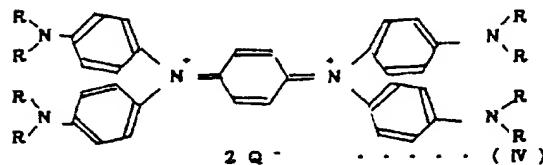
チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>などの金属錯塩系色素、ナフトキノン系・アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素およびニトロソ化合物を挙げることができる。

また、耐光性を向上させるためにいわゆる一重項酸素クエンチャーとして知られている種々の色素、例えば下記の一般式(III)、(IV)もしくは(V)で表わされる化合物を併用することが好ましい。

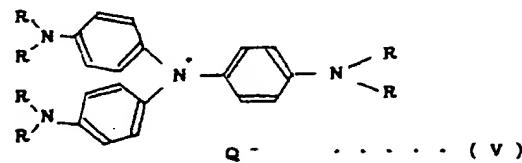


(ただし、[Cat]<sup>+</sup>はテトラアルキルアンモニウムなどの非金属陽イオンを表わし、MはNi<sup>2+</sup>などの遷移金属原子を表わし、ZおよびZ'は置換されていても良いベンゼン環、2-チオクソ-1、3-ジチオール環などの5ないし6員の芳香環も

しくはヘテロ環を完成するための原子團を表わす)



[式中Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、Qは一般式(I)のXで示したものと同じ陰イオンを表わす]



[式中Rは一般式(IV)と同様の基を表わし、Qは一般式(III)と同様の陰イオンを表わす]

上記一般式(III)、(IV)もしくは(V)で表わされるクエンチャーの具体例としては、PA-1006(三井東圧ファイン翻)、IRG-023、IRG-022およびIRG-003(以上

日本化薬㈱)などを挙げることができる。

上記クエンチャーの添加量は、上記一般式(1)の色素100重量部に対して5~30重量部が好ましい。

記録層の形成は、上記色素、さらに所望により上記クエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

本発明の色素層塗布液調製用の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、カーブロバノール、イソブロバノール、カーブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2,

化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子物質を挙げることができる。

記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤に対する色素の比率は一般に0.01~9.9% (重量比) の範囲にあり、好ましくは1.0~9.5% (重量比) の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は一般に0.01~1.0% (重量比) の範囲にあり、好ましくは0.1~5% (重量比) の範囲にある。

記録層は単層でも重層でもよいが、その層厚は一般に200~3000μの範囲にあり、好ましくは500~2500μの範囲にある。また、記録層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい。

塗布方法としては、スプレー法、スピンドルコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げができる。

2,3,3-アトラフロプロパンオールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用して適宜用いることができる。

塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

結合剤を使用する場合に結合剤としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素

さらに、本発明の情報記録媒体は、上記記録層の上に、情報の再生時におけるC/Nの向上および反射率の向上の目的で、反射層を設けることが必要である。

反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属および半金属あるいはステンレス鋼を挙げができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せでまたは合金として用いてもよい。

反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングする

ことにより記録層の上に形成することができる。反射層の層厚は一般には100~3000μmの範囲にある。

また、反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。

保護層に用いられる材料の例としては、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質；熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。

保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を介して記録層（または銀塗層あるいは反射層）上および／または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当

にドライチタイプの記録媒体を製造することもできる。

本発明の情報記録媒体は上記のような方法で製造することができる。前記一般式(I)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン色素である色素Aを含む情報記録媒体は、色素系光ディスクの中でも反射率が高く、且つ記録感度、C/N等の記録再生特性においても比較的優れたものである。一方、光ディスクをCDフォーマット対応の追記型の情報記録媒体（CD-DRAWといふ）として用いる場合、CDフォーマット信号を記録して、一般に市販されているCDプレーヤーにて該信号を再生するには、該光ディスクが70%以上の反射率を有することが望ましいとされている。しかしながら、上記シアニン色素の記録層を有する光ディスクを記録後CDプレーヤーで再生した場合、全てのCDプレーヤーにてエラーを発生せずに再生できるとは言えない。また、耐光性を向上させるために一重項クエンチャーナを添加した場合には、さらに反射率が低下する。本發

な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。

保護層の層厚は一般には0.1~100μmの範囲にある。

本発明において、情報記録媒体は上述した構成からなる単板であってもよいが、あるいは更に上記構成を有する二枚の基板を記録層が内側となるように向い合わせ、接着剤等を用いて接合することにより、貼合せタイプの記録媒体を製造することもできる。あるいはまた、二枚の円盤状基板のうちの少なくとも一方に上記構成を有する基板を用いて、リング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合することにより、エアーサ

明では、上記一般式(I)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン色素（色素A）と共に該色素より極大吸収が短波長側にある色素Bを用いている。これにより、記録感度、C/N、変調度等の記録再生特性を殆ど低下させることなく、反射率を大幅に向上させることを可能にしている。

すなわち、上記一般式(I)で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン色素（色素A）は、極大吸収波長を760nm以下に有し、記録再生に用いられるレーザー光の発振波長である780nm前後の波長帯域では光吸収が比較的小さく反射率と透過率の総和が大きい（一般に反射率が高い）という特性を有する。例えば、CDフォーマット信号を再生するためCDプレーヤーに使用されているレーザー光の波長は、一般に780nmである。従って、さらに反射率を高めるためには、色素層の層厚を薄くして光の透過率を高め、それが反射層で反射する光の量を増加させることにより可能であるが、このような方法で

はC/N、変調度等の記録再生特性が低下する。本発明のように上記シアニン色素（色素A）より短波長側に吸収極大をもつ色素Bを併用することにより、記録再生特性を低下させることなく反射率を高くすることができる。このような色素Aより吸収極大を短波長側に有する色素は、レーザーの発振波長である780 nm前後では光の吸収率が色素Aより小さくなり、逆に反射率と透過率の総和が大きくなる。反射率が大きい場合は当然、光ディスクの上記レーザー光に対する反射率も高くなるが、反射率が低くて透過率が高い場合でも、透過した光が記録層上に設けられた反射層で反射するため光ディスクの反射率は向上する。反射率が上昇することによりC/N、変調度などの向上することから、（好ましくは添加量を前記範囲内で使用することにより）記録再生特性を殆ど低下させることはない。一方、色素Bは色素Aより吸収極大を短波長側に有するので記録感度の低下が懸念されるが、本発明のように混合して使用することにより記録感度の低下は殆ど起らな

まず、情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2~1.4 mm/秒）または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、本発明では記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴なって形成される）されるか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されると考えられる。一般に、記録光としては750 nm~850 nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザービームが用いられる。

情報の再生は、情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行なうことができる。

い。

特に、吸収極大を短波長側に有する色素Bとして、前記一般式（II）で表わされるシアニン色素を用いた場合、前記色素と相溶性が良好で且つ塗布時に使用する溶剤が一致することから、得られる色素層が均一な層が得られ易く記録再生特性が劣化しない。

このように反射率が極めて高く且つ記録再生特性にも優れた光ディスクは、耐光性を向上させるため一直項クエンチャーレを添加しても所望の反射率を維持することができる。すなわち、上記クエンチャーレを添加した場合には、一般に光ディスクの反射率は低下するが、本発明の情報記録媒体は反射率が80%前後と顕著に高いため、クエンチャーレを添加しても高反射率を維持することができ、市販のCDプレーヤで再生することができる。従って、高反射率を有し且つ耐光性に優れた光ディスクも得ることができる。

上記情報記録媒体を用いて情報を記録および再生する方法は、例えば次のように行なわれる。

以下に、本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

#### [実施例1]

色素Aとして前記一般式（I）で表わされるシアニン色素（前記色素I-2）1.6 gと色素Bとして前記一般式（II）で表わされるシアニン色素（前記色素II-1）0.4 gとを、2.2.3.3-テトラフロロプロパノール（構造式：HCF2CF2CH2OH）100 ccに溶解して色素層塗布液を調製した。

トラッキングガイドが設けられた円盤状のポリカーボネート基板（外径：120 mm、内径：15 mm、厚さ：1.2 mm、トラックピッチ：1.6 μm、グループの幅：0.5 μm、グループの深さ：900 Å）上に、塗布液をスピンドル法により回転数1000 rpmの速度で塗布した後30秒間乾燥して層厚が1300 Åの記録層を形成した。

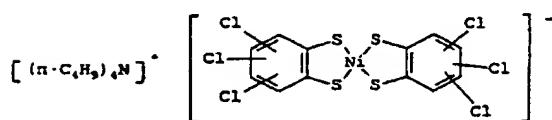
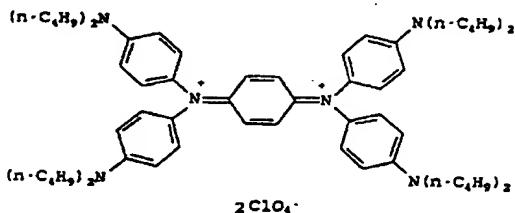
上記記録層上にさらにAuをDCスパッタリングして層厚1300 Åの反射層を形成した。

上記反射層上に、保護層としてUV硬化性樹脂（商品名：3070、スリーポンド社製）をスピニコート法により回転数1500 rpmの速度で塗布した後、高圧水銀灯にて紫外線を照射して硬化させ厚さ3 μmの保護層を形成した。

このようにして、基板、記録層、反射層および保護層からなる情報記録媒体を製造した。

## 【実施例2】

実施例1において、色素塗布液にさらにクエンチャーとして下記の構造式を有するジインモニウム化合物（IRG-023、日本化薬製）0.2gを加えて色素層塗布液を調製した以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。



## 【実施例6】

実施例1において、グループの深さが900μの基板に代えて1600μの深さの基板を用い、色素Aである前記一般式(I)で表わされるシアニン色素（前記色素I-2）1.6gを1.0gに変え、色素Bである前記一般式(II-a)で表わされるシアニン色素（前記色素II-1）0.4gを1.0gに変え、さらにクエンチャーとして前記ジインモニウム化合物（IRG-023、日本化薬製）0.2gを加えて色素層塗布液を調製し、そして記録層の層厚を1300μを2000μとなるように形成した以外は実施例1と同様に

## 【実施例3】

実施例1において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされる色素I-2に代えて前記色素I-1を用いた以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例4】

実施例3において、色素塗布液にさらにクエンチャーとして上記のジインモニウム化合物（IRG-023、日本化薬製）0.4gを加えて色素層塗布液を調製した以外は実施例3と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例5】

実施例3において、色素塗布液にさらにクエンチャーとして下記の構造式を有する化合物（PA-1006、三井東圧ファイン製）0.2gを加え、そして溶剤として2,2,3,3-テトラフロロプロパノールをジイソブチルケトンに変えて色素層塗布液を調製した以外は実施例3と同様にして情報記録媒体を製造した。

して情報記録媒体を製造した。

## 【実施例7】

実施例6において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされるシアニン色素の前記色素I-2に代えて前記色素I-1を用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例8】

実施例6において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされるシアニン色素の前記色素I-2(1.0g)に代えて色素I-17(1.6g)を、色素Bとして前記色素II-1(1.0g)に代えて色素II-21(0.4g)を用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例9】

実施例1において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされるシアニン色素の前記色素I-2(1.6g)に代えて前記色素I-1(1.0g)を、色素Bとして前記色素II-1(0.4g)に代えて色素II-2(0.25g)と色素II

-27(0.1g)とを用い、そして記録層の層厚を1300μとした以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例10】

実施例6において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされるシアニン色素の前記色素I-2(1.0g)に代えて前記色素I-17(1.0g)を、色素Bとして前記色素II-1(1.0g)に代えて色素II-27(0.3g)を用い、そして記録層の層厚を2000μとした以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【実施例11】

実施例6において、色素Aとして前記一般式(I)で表わされるシアニン色素の前記色素I-2に代えて色素I-1を、色素Bとして前記色素II-1に代えて色素II-21(0.4g)を用いた以外は実施例6と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【比較例1】

実施例1において、色素Aである前記一般式

(I)で表わされるシアニン色素(前記色素I-2)1.6gを2.0gに変え、色素Bである前記一般式(I)で表わされるシアニン色素(前記色素II-1)を用いず色素塗布液を調製した以外は実施例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

## 【比較例2】

比較例1において、色素塗布液にさらにクエンチャーとして上記ジインモニウム化合物(IRG-023、日本化薬製)0.4gを加えて色素塗布液を調製した以外は比較例1と同様にして情報記録媒体を製造した。

上記実施例および比較例で得られた色素塗布液の組成を第1表に示す。

第1表

材料名 [重量比]		
	色素A /	色素B / クエンチャー
実施例1	I-2[80] /	II-1[20] / --
実施例2	I-2[80] /	II-1[20] / IRG023[10]
実施例3	I-1[80] /	II-1[20] / --
実施例4	I-1[80] /	II-1[20] / IRG023[20]
実施例5	I-1[80] /	II-1[20] / PA1006[10]
実施例6	I-2[50] /	II-1[50] / IRG023[10]
実施例7	I-1[50] /	II-1[50] / IRG023[10]
実施例8	I-17[80] /	II-21[20] / IRG023[10]
実施例9	I-1[77] /	II-2[16] /
		II-27[7] / IRG023[10]
実施例10	I-17[78] /	II-2[21] / IRG023[10]
実施例11	I-1[50] /	II-21[50] / IRG023[10]
比較例1	I-1[100] /	-- / --
比較例2	I-1[100] /	-- / IRG023[20]

上記実施例および比較例で用いられた色素およびクエンチャーについて、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに溶解して塗布液を調製し、これをガラス板に塗布して約1300μの層厚の色素層を形成し、吸収極大波長を求めた。その結果は下記の通りである。

I-1 : 710 nm  
 I-2 : 715 nm  
 I-17 : 705 nm  
 II-1 : 685 nm  
 II-2 : 680 nm  
 II-21 : 684 nm  
 II-27 : 380 nm  
 IRG-023 : 940 nm  
 PA-1006 : 900 nm

## [情報記録媒体の評価]

## 1) 反射率

上記で得られた情報記録媒体について、波長780 nmの半導体レーザー光をNAが0.5の対物レンズを通して照射して媒体の記録層に焦点

第2表

	反射率 (%)	C/N (dB)
実施例1	8.0	5.1
実施例2	7.9	5.0
実施例3	8.1	5.1
実施例4	7.9	5.0
実施例5	8.0	5.0
実施例6	8.2	5.0
実施例7	8.3	5.0
実施例8	8.3	5.1
実施例9	8.1	5.0
実施例10	8.2	5.1
実施例11	8.2	5.0
比較例1	7.3	5.0
比較例2	6.9	5.0

を結び、定線速度1.3m/s、再生パワー0.5mWにて未記録の溝内をトラッキングした時に、媒體から戻ってくる反射光量(X)をフォトディテクターで測定した。次に媒體を取り除いて媒體のあった位置に同じフォトディテクターを置いて入射光量(Y)を測定した。

そして、 $(X/Y) \times 100\% (\%)$ を反射率とした。

## 2) C/N

上記で得られた情報記録媒体を、1)と同じ光学系(装置)を用いて、半導体レーザーで溝内を定線速度1.3m/sトラッキングしながら、記録パワー7.0mWにて、変調周波数720kHz(デューティー33%)の信号を記録した。そして記録された信号を0.5mWの再生パワーにて再生し、再生時のC/Nを、スペクトルアナライザー(TR4135:アドバンテスト社製)を用いて測定した。

上記測定結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、本発明の特定の二種のシアニン色素からなる記録層を有する光ディスク(実施例1~10)は、極めて高い反射率を有し且つC/Nについても高い水準を維持している。従って、耐光性を向上させるためにクエンチヤーを添加した場合も、実施例2および4~10が示すように高い反射率を維持することができる。

一方、反射率が高いことで一般的に知られているベンゾインドレン構骨格を有する色素のみを用いた光ディスク(比較例1)は、実施例に比較すると低い反射率となっており、CDプレーヤーで情報を再生するには充分満足できる反射率とは言えない。このため、クエンチヤーの添加(比較例2)により反射率が70%を下回る結果となっている。

手続補正(自発)

平成2年12月11日

特許庁長官殿

### 1. 事件の表示

平成2年特許願 第220334号

### 2. 発明の名称

情報記録媒体および光情報記録方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

### 4. 代理人

住 所 東京都新宿区四谷2-14ミツヤ四谷ビル8階  
電 (358)1798/9

氏 名 (7467) 弁理士 柳川泰男



### 5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(2) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

### 6. 補正の内容

別紙のとおり。



方 式  
文 書

1. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記のとおり補正いたします。

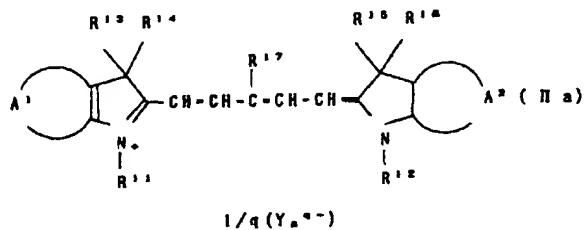
記

1. 明細書の第16頁第10行目の「低い」を「短い」と補正する。
2. 明細書の第16頁第13行目の「高い」を「長い」と補正する。
3. 明細書の第36頁第11～12行目の「低い」を「短い」と補正する。
4. 明細書の第36頁第14行目の「高い」を「長い」と補正する。

ていても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、 $X^{+}$ は、陰イオンを表わし、そして $p$ は1または2を表わす】  
で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素である色素Aと、該色素の吸収極大波長より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなるレーザーにより情報の記録が可能な記録層が設けられ、さらに、

該記録層上に、金属からなる反射層が設けられてなる情報記録媒体。

2. 上記色素Bが、下記の一般式(IIa)および(IIb)：

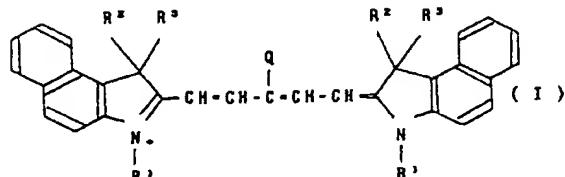


【但し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲に

2. 明細書の「特許請求の範囲」の欄を下記の通り補正致します。

記

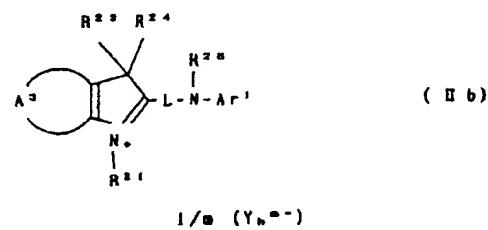
1. 基板上に、  
下記の一般式(I)：



$1/p (X^{+})$

【但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、Qは水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有し

ある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>4</sup>は、水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、Y<sub>a</sub><sup>+</sup>は、陰イオンを表わし、qは1または2を表わし、そしてA<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環を形成するための原子團を表わす】



【但し、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、R<sup>23</sup>は水素原子または炭素原子数1～8を有するアシル基を表わし、Lは、置換基を有していても良い2、4

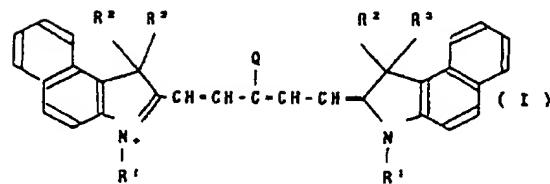
または6個のメチン基が結合して生ずる連結基を表わし、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ独立に置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタレン環を形成するための原子団を表わし、Ar<sup>1</sup>は、ハロゲン原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていても良いフェニル基を表わし、Y<sub>b</sub><sup>-</sup>は、陰イオンを表わし、そしてpは1または2を表わす】

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素の少なくとも一種からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

3. 上記記録層に含まれるいずれの色素の吸収極大波長よりも長波長側に吸収極大を有するクエンチャーが該記録層に含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

4. 記録光として750～850 nmの範囲にある発振波長を有するレーザーを用いて、

下記の一般式(I)：



1/p (X<sup>p-</sup>)

【但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基を表わし、Qは水素原子または炭素原子数が1～8の範囲にある置換基を有していても良いアルキル基、フェニル基もしくはベンジル基を表わし、X<sup>p-</sup>は、陰イオンを表わし、そしてpは1または2を表わす】

で表わされるインドレニン骨格を有するシアニン系色素で且つ該レーザーの発振波長より短波長側に吸収極大を有する色素Aと、該色素の吸収極大より短波長側に吸収極大を有する色素Bとの混合物からなる記録層が設けられ、さらに該記録層上に、金属からなる反射層が設けられてなる情報記

録媒体を回転させながら、該記録層上に該基板側からレーザーを照射して情報を記録することからなる光情報記録方法。】

以上